

Hydrogenation of Carboxylic Acids Using Metal Catalysts Modified with Metal Oxide Species

| | |
|--------|---|
| 著者 | 武田 泰之 |
| 号 | 60 |
| 学位授与機関 | Tohoku University |
| 学位授与番号 | 工博第5212号 |
| URL | http://hdl.handle.net/10097/00120543 |

| | |
|---------------|--|
| 氏 名 | 武 田 泰 之 |
| 授 与 学 位 | 博士 (工学) |
| 学 位 授 与 年 月 日 | 平成28年3月25日 |
| 学位授与の根拠法規 | 学位規則第4条第1項 |
| 研究科, 専攻の名称 | 東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用化学専攻 |
| 学 位 論 文 題 目 | Hydrogenation of Carboxylic Acids Using Metal Catalysts Modified with Metal Oxide Species (金属酸化物で修飾した金属触媒を用いたカルボン酸の水素化反応) |
| 指 導 教 員 | 東北大学教授 富重 圭一 |
| 論 文 審 査 委 員 | 主査 東北大学教授 富重 圭一 東北大学教授 村松 淳司 東北大学教授 服部 徹太郎 |

論 文 内 容 要 旨

【緒言】 現在, 石油枯渇やCO₂増加による地球温暖化の観点から再生可能資源としてバイオマスの利用が注目されている. バイオマスは再生可能資源の中でも唯一の有機性資源であり, その中にはカルボキシル基を有するカルボン酸などが多く存在する. カルボン酸の利用例として, 直接水素化によるアルコール合成がある. しかし, 従来の水素化用触媒は活性が低く, 高温・高圧といった厳しい反応条件を必要とし, また, 副反応による選択性の低下も課題となっている. 本研究では, 温和な条件下でバイオマス由来カルボン酸(高級脂肪酸, ジカルボン酸, 乳酸)を直接水素化可能かつ高活性・高アルコール選択的な触媒の開発を目的とした. 触媒の開発方針として, ポリオールやエーテルなどの様々な還元反応に有効な金属+金属酸化物触媒を適用した. さらに, 開発触媒の構造を明らかにすることでカルボン酸水素化反応用触媒の設計方針を与え, 固体触媒分野に新たな知見を加えることも目的とした.

【Re-Pd/SiO₂ 触媒を用いた高級脂肪酸から高級アルコールへの水素化反応】 界面活性剤などに使用される高級アルコールは高級脂肪酸を直接水素化することによって得られるが, 従来の Re₂O₇ 触媒では高温・高圧条件(T 423-523 K, P_{H_2} 17-27 MPa)が必要であった. そこで, 高級脂肪酸の水素化反応において高活性である Re 種と貴金属を組み合わせ, 温和な条件下で高アルコール収率を達成できる触媒の開発を目的として研究を行った. 本研究では高級脂肪酸のモデル基質としてステアリン酸(STA)を使用した(Scheme 1). Table

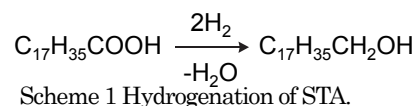


Table 1 Hydrogenation of STA over several catalysts.

| Catalyst | Conv. / % | Selectivity / % | | | |
|---|--------------|------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------|
| | | C ₁₈ H ₃₇ OH | C ₁₈ H ₃₈ | C ₁₇ H ₃₆ | Others |
| Re-Ru/SiO ₂ | 48 | 91 | 4.5 | 4.2 | 0.6 |
| Re-Rh/SiO ₂ | 27 | 89 | 5.3 | 2 | 3.5 |
| Re-Pd/SiO ₂ | 54 | 96 | 2.8 | 0.5 | 0.3 |
| Re-Ir/SiO ₂ | 46 | 86 | 11 | 0.8 | 1.9 |
| Re-Pt/SiO ₂ | 53 | 96 | 3.2 | 0.5 | 0.3 |
| Re/SiO ₂ | 18 | 94 | 4.3 | 1 | 1.2 |
| Pd/SiO ₂ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Re/SiO ₂ + Pd/SiO ₂ | 16 | 98 | 1.2 | 0.6 | 0.1 |

Reaction conditions: STA 1 g, 1,4-dioxane 19 g, catalyst (Re/M=8, Re=14 wt%) 0.1 g, P_{H_2} 8 MPa, T 413 K, t 4 h.

1 に各触媒の STA 水素化活性試験の結果を示す. Re/SiO₂ 触媒に種々の貴金属を添加すると活性が向上し, 温和な条件下($T=413\text{ K}$, $P_{\text{H}_2}=8\text{ MPa}$)にて Re-Pd/SiO₂(Re/Pd = 8, Re = 14 wt%)触媒が特に高活性かつ高選択性を示した. 一方で, Pd/SiO₂ 触媒は全く活性を示さなかった. Re/SiO₂ 触媒と Pd/SiO₂ 触媒を物理混合しても Re/SiO₂ 触媒と活性が同等であった. 以上から, 活性種は Re 種であり, Re と Pd の相互作用により活性が向上したと考えられる. また, 本触媒を用いた C6~C18 までの飽和脂肪酸の水素化反応において, 炭素数によらず最高収率 95%以上を達成した.

【ステアリン酸の水素化反応における Re-Pd/SiO₂ 触媒の構造および反応機構】触媒構造および反応機構解明のため, 液相還元(*inL*)もしくは気相還元(*G*)を行った Re-Pd/SiO₂(Re/Pd = 8, Re = 14 wt%)触媒および Re/SiO₂(Re = 14 wt%)触媒を用い, 活性試験及び様々なキャラクタリゼーションを行い, 比較検討した. 各種処理した触媒は Re-Pd(*inL*, 413, Reaction) (Re-Pd 触媒(*in-situ* 液相還元、還元温度 413 K、反応後))のように表記した. 活性試験より, 気相還元後の触媒は *in-situ* 液相還元後の触媒に比べ低活性を示した(entries 2 and 3, 4 and 5). XRD の結果, どの触媒においても Pd メタル(Pd⁰)のピーク(39.7°)が観測され, そのピーク位置は変化しなかった. Re-Pd 及び Re 触媒において 42°付近に Re⁰由来と推察されるブロードなピークが観測された. このピークを Pd⁰(FCC), Re⁰(HCP)と Re⁰(FCC)を用いてフィッティングした(Table 2). Pd⁰ の粒子径は 5~7 nm 程度であった(entries 1-3). Re-Pd 触媒に

Table 2 The results of activity test and characterization.

| Entry | Catalyst | Reaction rate / mmol g-cat. ⁻¹ h ⁻¹ | d_{Pd} (XRD) / nm | d_{Re} (XRD) / nm | | XRD area (main peaks of Re) / 10 ⁴ degree · counts | Re _s ⁰ + Pd _s ⁰ / mmol g-cat. ⁻¹ | CO adsorption / mmol g-cat. ⁻¹ |
|-------|------------------------------------|--|-------------------------------|-------------------------------|-----|---|--|--|
| | | | | HCP | FCC | | | |
| 1 | Pd(<i>inL</i> , 413, Reaction) | 0.0 | 5.5 | - | - | - | - | - |
| 2 | Re-Pd(<i>inL</i> , 413, Reaction) | 5.3 | 7.1 | 2.3 | 2.7 | 9.6 | 0.19 | - |
| 3 | Re-Pd(<i>G</i> , 473) | 1.2 | 7.2 | 2.5 | 2.4 | 17.5 | 0.27 | 0.051 |
| 4 | Re(<i>inL</i> , 413, Reaction) | 1.6 | - | 4.2 | 2.7 | 6.0 | 0.09 | - |
| 5 | Re(<i>G</i> , 473) | 0.1 | - | 3.8 | 2.0 | 15.1 | 0.19 | 0.0054 |

XRD was fitted by Gaussian functions. Re = 14 wt%, Pd = 1 wt%. Re_s⁰ and Pd_s⁰: the amount of surface metal.

において, Re⁰ の粒子径は構造によらず 2~4 nm 程度であった(entries 2, 3). 一方, Re 触媒(entries 4, 5)と比較すると, Pd 添加で Re(HCP)粒子径が小さくなった. また, Re-Pd(*inL*, 413, Reaction)と Re(*inL*, 413, Reaction)の Re⁰ の XRD 面積強度を比較すると, Pd 添加で 1.5 倍に増加した. よって, Pd の添加により Re 種の高分散化と還元が促進されたと考えられる. 各触媒の XPS 測定を行った. どの触媒も Pd 3d_{5/2} では Pd⁰のみが, Re 4f_{7/2} では Re⁰ と Reⁿ⁺($n=3, 4$)が観測された. 一方, 全触媒において Re L₃端 XANES の White line area の解析により Re 平均価数は 0.6 価以上であり, XRD では Reⁿ⁺ピークが観測されていないことから, Reⁿ⁺は Re⁰まで完全に還元されず, かつ Reⁿ⁺は Re⁰以上に高分散しているものと考えられる. Re 粒子径(XRD), Reⁿ⁺存在比(XPS), Re 平均価数(XANES)より触媒全体の Re⁰量, 表面メタル量(Re_s⁰ + Pd_s⁰)を求め, 還元方法の異なる触媒間で比較した. 気相還元後触媒は液相還元後より Re⁰量が増加した. よって, 気相還元により Reⁿ⁺種がより還元されたために活性は低下したと考えられる. 加えて, Re_s⁰ + Pd_s⁰ と CO 吸着量と比較した(Table 2). その結果, Re_s⁰ + Pd_s⁰ に比べ CO 吸着量が著しく少ないことから, Pd⁰ 及び Re⁰ は部分的に Reⁿ⁺に覆われているものと考えられる(Figure 1). よって, 触媒の Re/Pd 比(Re/Pd

= 8)を考慮すると本触媒の主活性点は $\text{Re}^0\text{-Re}^{n+}$ 界面であると考えられる. 反応速度論として水素圧依存及び STA 濃度依存を行った. 水素圧依存において, Re-Pd(inL, 413) , Re(inL, 413) の反応速度は水素圧に対してそれぞれ1.3次, 1.2次となり, 大きな違いは見られなかった. よって, STA の水素化反応において水素の活性化が重要であり, その水素活性化は Re 種上で起こっていると考えられる. STA 濃度依存において, Re-Pd(inL, 413) , Re(inL, 413) の反応速度は STA 濃度に対してそれぞれ0.1次, 0.7次となった. よって, Pd 添加によりカルボン酸吸着が強くなったと考えられる. 以上より, Re-Pd(inL, 413) 上の STA 水素化の推定反応機構を

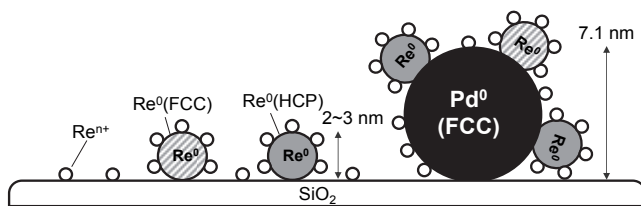
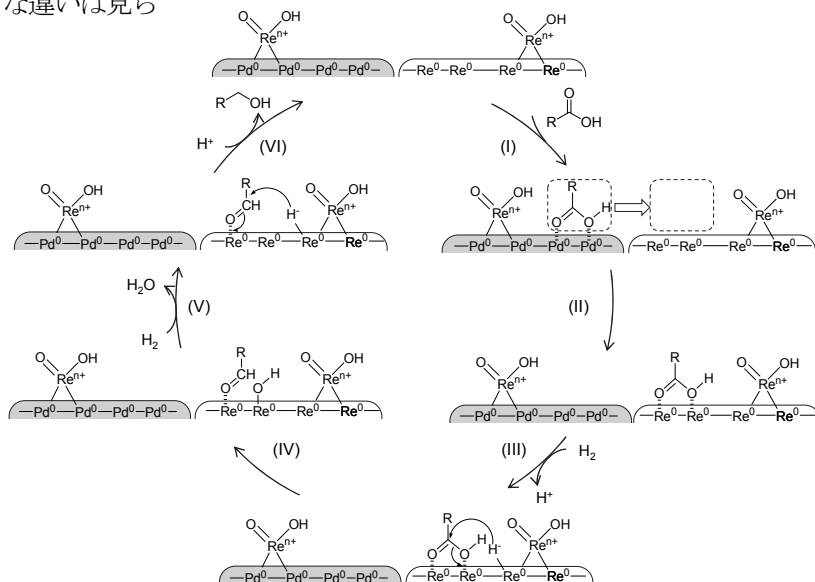


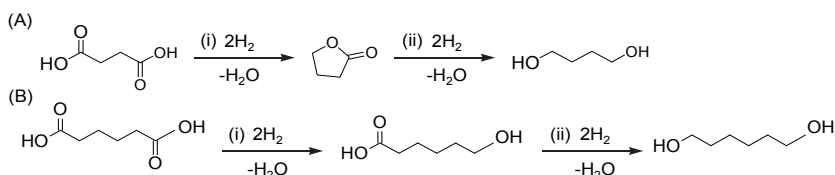
Figure 1 Model structure of Re-Pd(inL, 413) ($\text{Re/Pd} = 8$).



Scheme 2 Model Scheme of hydrogenation of STA over Re-Pd(inL, 413) .

Scheme 2 に示す. まず カルボン酸が Pd^0 上または Re^0 上に解離せずに吸着する(I, II). その後, 水素の不均等解離により H種が $\text{Re}^0\text{-Re}^{n+}$ 界面で生成し(III), その H種がカルボン酸を攻撃することでアルデヒドが生成する(IV). Re^0 上に残った水酸基は水素により H_2O へと水素化され(V), H種によるアルデヒドの水素化反応が進行してアルコールが生成されることが示唆された(VI). 本反応において, 水素の活性化が重要であり, Pd 添加の効果として Re の還元促進, 基質の吸着力の増加が考えられる.

【ジカルボン酸からジオールへの水素化反応における Re-Pd/SiO_2 触媒の活性及び構造解析】コハク酸(SUC)やアジピン酸(ADI)などのジカルボン酸の水素化反応は, 高分子の原料となるジオールが得られるため有用な反応である. SUC の水素化ではラクト



Scheme 3 Hydrogenation of (A) succinic acid, (B) adipic acid.

ンを経由し(Scheme 3(A)), ADI の水素化ではヒドロキシカルボン酸を経由して(Scheme 3(B))ジオールが生成される. 本研究では, STA の水素化反応に有効であった Re-Pd/SiO_2 触媒を基に, ジカルボン酸の水素化反応においてジオールを高収率で得る触媒開発を目的とした. 触媒の最適還元方法を決めるため, *ex-situ* 液相還元(*exL*), *in-situ* 液相還元(*inL*), 気相還元(*G*)を行った. 各種処理した触媒は Re-Pd(exL, 413)

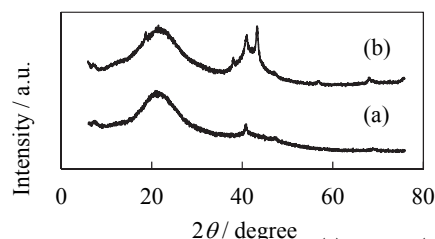


Figure 2 XRD patterns of (a) $\text{Re-Pd(inL, 413, Reaction)}$ and (b) $\text{Re-Pd(exL, 413, Reaction)}$.

(Re-Pd 触媒(*ex-situ* 液相還元、還元温度 413 K))のように表記した。SUC の水素化において、*ex-situ* 還元後の触媒は他の触媒に比べ高活性を示し、STA の水素化で高活性を示した *in-situ* 還元後ではほとんど活性は見られなかった。各還元触媒の反応後 XRD(Figure 2)より、*ex-situ* 還元では 42 °付近にブロードな Re^0 種由来のピークが観測されたが、*in-situ* 還元ではほとんど見られなかった。Re-Pd/SiO₂ 触媒によるカルボン酸の水素化反応において Re^0 - Re^n 界面が主な活性種であるため、*in-situ* 液相還元における活性低下の要因は Re^0 種の減少であり、ジカルボン酸が Re 種の還元を阻害していると考えられる。また、SUC および ADI の水素化反応において、それぞれ最高ジオール収率 89%、74%を達成した。よって、本触媒はジカルボン酸の水素化反応において、ラクトンまたはヒドロキシカルボン酸どちらを経由しても高収率でジオールを生成可能である。

【乳酸から 1,2-プロパンジオールへの水素化反応における Ru-MoO_x/SiO₂ 触媒の活性及び構造解析】 糖類の発酵により生産可能な乳酸の水素化により 1,2-プロパンジオール(1,2-PrD)が合成可能である。乳酸の水素化では Ru/C 触媒が高活性であると報告されている。よって、本研究では乳酸を温和な条件下で選択的に水素化可能な触媒の開発とその構造解明を目的とした。Ru/C(5 wt%)に Mo を少量(Mo/Ru = 1/16)添加した Ru-MoO_x/C を用いると、活性は Ru/C に比べて約 5 倍向上し、また、18 h で最高 1,2-PrD 収率 98%を達成した(T 413 K, P_{H_2} 8 MPa)。キャラクターゼーションより、本触媒において Ru 種はメタル、Mo 種は酸化物で存在し、 Ru^0 表面の一部は Mo 酸化物にて一部被覆されているものと考えられる。

【結言】 金属触媒に金属酸化物を修飾することでカルボン酸の新規直接水素化触媒を見出した。Re-Pd/SiO₂ 触媒では高級脂肪酸やジカルボン酸を、Ru-MoO_x/C 触媒では乳酸を水素化可能であり、金属-金属酸化物界面(Re^0 - Re^{n+} , Ru^0 - Mo^{n+})における活性点構造と反応機構を提唱した。温和な条件下でのカルボン酸直接水素化技術は水素化反応技術として重要であり、本触媒はバイオマス変換のみならず有機合成化学分野の発展に貢献できると期待される。また、触媒構造や反応機構の解明は、直接水素化分解反応用触媒や金属と金属酸化物を組み合わせた触媒分野の発展にも貢献できると考えられる。

論文審査結果の要旨

武田泰之君は、バイオマスに由来するカルボン酸である高級脂肪酸やジカルボン酸、乳酸から水素を用いた還元により高級アルコール、ジオール及び 1,2-プロパンジオールを合成するための固体触媒の開発に関する研究において、従来法と異なる新規な直接水素化触媒を見出し、その開発触媒について構造解析を行い活性点構造を明らかにするとともに、活性点構造上で進行する反応機構についても解明した。

カルボン酸の水素化反応は高付加価値な物質であるアルコールを生成する重要な反応である。しかし、従来の水素化用触媒では高温・高圧条件が必要であり、また、触媒構造や機構に関する研究例は少ない。そこで、本研究ではバイオマス由来カルボン酸(高級脂肪酸、ジカルボン酸、乳酸)を温和な条件下で高活性・高アルコール選択的に水素化可能な新規触媒の開発とその触媒の構造および反応機構解析を目的とした。

具体的には、貴金属と金属酸化物を組み合わせた様々な触媒系を探索し、高 Re/Pd 比 $\text{Re-Pd}/\text{SiO}_2$ が温和な条件下において高級脂肪酸の水素化反応に著しく高い活性を示すことを見出した。 Pd 単独触媒では活性がなく、 Re 単独触媒では低活性であることから、本触媒の活性種は Re 種であり、 Pd 種と Re 種の相互作用により高い活性が発現していることも明らかにした。また、本触媒は還元処理方法を最適化することにより、ジカルボン酸(コハク酸、グルタル酸、アジピン酸)からジオールへの水素化反応に有効であることも示した。

$\text{Re-Pd}/\text{SiO}_2$ 触媒について、X 線回折、X 線光電子分光測定、X 線吸収微細構造測定、CO 吸着測定等の構造解析手法を組み合わせることで、本触媒上には 7 nm 程の Pd^0 粒子と 2~3 nm 程度の Re^0 粒子、高分散した価数+3~+4 の ReO_x 種が存在し、 ReO_x 種が金属粒子上を一部被覆している構造を明らかにした。さらに、本触媒系の活性点として $\text{Re}^0\text{-Re}^{n+}$ 界面であることを見出し、 Pd 添加の効果として Re^0 種の増加と高分散化による活性点増加にあることを明らかにした。さらに、触媒活性点である金属表面と修飾された酸化物種の界面での反応機構については、反応のキネティクス解析とモデル基質の反応性評価を組み合わせることで、メタル表面に吸着した基質が水素分子の活性化から得られたハイドライドを受けて水素化反応が進行するという、直接水素化機構の提案も行っている。

また、乳酸の水素化用触媒として Ru-MoO_x 触媒温和な条件下で高活性・高アルコール選択的に水素化可能であることを明らかにし、この触媒における反応特性や触媒構造についても考察している。

以上、バイオマス由来カルボン酸水素化に関連する触媒化学の分野で顕著な業績を挙げていると評価できる。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。